



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 7月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-232068

[ST.10/C]:

[JP2001-232068]

出 願 人

Applicant(s):

大日本印刷株式会社

2002年 3月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2002-3017132

【書類名】 特許願

【整理番号】 010704-1

【提出日】 平成13年 7月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G32B 7/02

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 大滝 浩幸

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 吉原 俊夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000002897

 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

 【代表者】 北島 義俊

【代理人】

 【識別番号】 100099139

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 光来出 良彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012209

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9107599

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 体積型ホログラム記録用感光性組成物及びそれを用いた体積型ホログラム記録用感光性媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属と結合したバインダー樹脂、光重合性化合物、及び光重合開始剤を含むことを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物にさらに増感色素を含むことを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 3】 ヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を含有するバインダー樹脂、金属キレート化合物、光重合性化合物、並びに光重合開始剤を含むことを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 4】 請求項 3 記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物にさらに増感色素を含むことを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 5】 前記バインダー樹脂が平均分子量 1 0 0 0 ～ 1 0 0 0 0 であるオリゴマーから成ることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 6】 前記オリゴマーがヒドロキシル基もしくはカルボキシル基を有する多官能エポキシ化合物であり、エポキシ硬化のための酸発生触媒を含有していることを特徴とする請求項 5 記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物を透明基材上に塗布して作製されたことを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は体積型ホログラムを記録できる新規感光性組成物及びそれを用いて製造された体積型ホログラム記録用感光性媒体に関する。グラフィックアート（G A）、セキュリティカード、或いはカラーフィルター、ディスプレイ用反射板、ヘッドアップディスプレイ等の光学素子（H O E）に用いることができる新規

感光性組成物及びそれを用いて製造された体積型ホログラム記録用感光性媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、対象物の三次元情報を、対象物に照射した光と参照光とにより、記録層内部に屈折率差を生じさせて干渉縞を記録したものは体積型ホログラムとして知られている。近年、体積型ホログラムの製造において湿式現像処理が不要で、量産可能な、乾式現像タイプの体積型ホログラム記録用感光性組成物が注目されている。

【0003】

このような体積型ホログラム記録用感光性組成物としてはデュポン社のオムニデックスシリーズ（商品名）が、現在、唯一量産レベルで市販されている。この材料はラジカル重合モノマーとバインダー樹脂、光ラジカル重合開始剤、増感色素を主成分とし、ラジカル重合モノマーとバインダー樹脂の屈折率差を利用したものである。すなわち、フィルム状に形成された該感光性樹脂組成物を干渉露光すると、光が強い部分にてラジカル重合が開始され、それに伴いラジカル重合モノマーの濃度勾配ができ、光が弱い部分から強い部分にラジカル重合モノマーの拡散移動が起こる。結果として干渉光の光の強弱に応じて、ラジカル重合モノマーの疎密ができ、屈折率の差として現れる。この材料系は現状報告されている体積型ホログラム用フォトリソマーとしては最も性能は良く、Kogelnik理論より計算される屈折率変調量 Δn は最大で0.06程度まで達する。しかしながら、該オムニデックスシリーズ（商品名）は、熱に弱く、着色しているため、光学材料用途には制限がある。

【0004】

また、ラジカル重合とカチオン重合を併用した体積型ホログラム用の材料系が報告されている。例えば、特許第2873126号では高屈折率ラジカル重合性モノマーとしてジアリルフルオレン骨格を有するモノマー及び該ラジカル重合性モノマーより屈折率が小さいカチオン重合性モノマーを使用した系が開示されている。この系では、ホログラム露光時にラジカル重合により高屈折率成分が重合

し、光照射部分にラジカル重合性モノマーが拡散移動し、次いで定着露光でカチオン重合により像を固定することにより、組成分布に従って屈折率の差が形成され、干渉縞が形成される。

【0005】

また、カチオン重合を利用した体積型ホログラム用の材料系が、例えば、USP 5 7 5 9 7 2 1 に開示されている。この材料系ではラジカル重合系における酸素阻害がないという利点があるが、カチオン重合の感度 (Photospeed) は悪く、また、長波長領域に感度を持たせることが困難という問題がある。

【0006】

また、無機物質ネットワークと光重合性モノマーを併用した体積型ホログラム用の有機-無機ハイブリッド材料系が特許第 2 9 5 3 2 0 0 号に開示されている。この系ではリジッドな無機のネットワーク中に有機ポリマーが進入しているので、ホログラム記録媒体が固くなりすぎ、フィルムとして巻取が困難となり加工適正が悪く、また、塗膜形成の際に長時間必要なことが問題である。特表 2 0 0 0 - 5 0 8 7 8 3 では、固体マトリックスに金属超微粒子を分散した材料がホログラム記録材料として開示されているが、マトリックスに流動性を持たせる必要があり、加工適正に問題がある。

【0007】

また、耐熱性の優れた体積型ホログラム用の材料系として、熱硬化性エポキシオリゴマー、ラジカル重合可能な脂肪族モノマー、ラジカル種を発生する光開始剤、カチオン重合を活性化する光開始剤、増感色素を含むホログラム記録材料が特許第 3 0 7 5 0 8 1 号公報に開示されている。しかしながら、該公報による体積型ホログラムの Δn は十分に満足できるものではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高 Δn であり光学特性に優れるとともに、耐熱性、機械強度にも優れた体積型ホログラム記録用感光性組成物を提供し、また、該組成物を用いて形成した体積型ホログラム記録用感光性媒体を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記した課題を解決するための本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物は、金属と結合したバインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤を含むことを特徴とする。

【0010】

別の形態の本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物は、ヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を含有するバインダー樹脂、金属キレート化合物、光重合性化合物、並びに光重合開始剤を含むことを特徴とする。該体積型ホログラム記録用感光性組成物は、金属が結合されていない状態のオリゴマー及び、該オリゴマーのヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基に結合可能な金属キレート化合物を含んでおり、塗膜形成、ホログラム記録後の後処理等のプロセスでバインダー樹脂に金属を導入して結合させることができる。

【0011】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物によれば、金属と結合したバインダー樹脂を用いることにより、或いはヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を含有するバインダー樹脂と金属キレート化合物を用いることにより、バインダー樹脂を高屈折率化することができるため、体積型ホログラムの形成において、高屈折率化したバインダー樹脂及び光重合性化合物の重合体の屈折率差を利用して、有機材料系体積型ホログラム記録用感光性組成物の Δn を増大させることが可能となる。

【0012】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物にさらに、ホログラム記録時の各レーザー光波長における感度を向上させるために、増感色素を含ませてもよい。しかしながら、体積型ホログラム記録用感光性組成物における光重合開始剤自体に可視レーザーの吸収波長を有する場合には増感色素を混入しなくてもよい。

【0013】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物に含まれるバインダーは、重量平均分子量は1000～10000のいわゆるオリゴマーであることが望ましい。このような分子量のオリゴマーを用いることにより、露光時に屈折率変調成分

である光重合性化合物の移動が活発になり、光重合性化合物（モノマー）との分離を明瞭に行い、最終的に得られる体積型ホログラムにおいて高い屈折率差を得ることが可能となる。

【 0 0 1 4 】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物に含まれるバインダーは、ヒドロキシル基もしくはカルボキシル基を有する多官能エポキシ化合物を用いて製造することが望ましい。前記オリゴマーが多官能エポキシ化合物である場合には、エポキシ硬化のための酸発生触媒を含有させることが望ましい。ヒドロキシル基もしくはカルボキシル基を有する多官能エポキシ化合物に金属を導入することで、オリゴマーを高屈折率化できると共に、最終的にエポキシ基を熱硬化させることで耐熱性及び機械強度に優れた体積型ホログラムを得ることができる。また、エポキシ化合物は重合時の収縮が少ない点が利点である。

【 0 0 1 5 】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物により製造された体積型ホログラム記録用感光性媒体は、従来の無機のネットワーク中に有機ポリマーが進入している有機-無機ハイブリッド材料系の体積型ホログラム記録用感光性媒体の性質とは異なり、しなやかで加工適正に優れている。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

バインダー樹脂

本発明に使用可能なバインダー樹脂には、金属と結合したバインダー樹脂、或いは、後述の金属キレート化合物と結合できる官能基であるヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を有するバインダー樹脂であれば良い。

【 0 0 1 7 】

金属キレート化合物と結合できる官能基であるヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を有するバインダー樹脂には、例えば、ヒドロキシル基を含有するポリメタアクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルアルコールまたはその部分アセタール化物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリアセチルセルロー

ス、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体等、またはそれらの混合物が挙げられる。いずれの樹脂もヒドロキシル基もしくはカルボキシル基を側鎖に含有しているモノマー成分が重合されていることが必須である。

【 0 0 1 8 】

金属と結合したバインダー樹脂には、前述の金属キレート化合物と結合できる官能基であるヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を有するバインダー樹脂と後述の金属キレート化合物を予め反応させて、バインダー樹脂中に金属を導入させたものが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

バインダー樹脂の平均分子量は1000～10000であること（いわゆる、オコゴマー）が、前記に説明したように、最終的に得られる体積型ホログラムにおいて高い屈折率差を得ることが可能となるので、望ましい。

【 0 0 2 0 】

金属キレート化合物

前記オリゴマーに結合可能な金属キレート化合物としては、各種金属カップリング剤が挙げられ、金属としては、Ti、Zr、Zn、Sn、In等が例示される。チタンカップリング剤の具体例としてはチタンジプロポキシジアセチルアセトネート（松本製薬（株）、オルガチックスTC-100：商品名）、チタンテトラアセチルアセトネート（松本製薬（株）、オルガチックスTC-401：商品名）、チタンジオクトキシジオクチレングリコレート（松本製薬（株）、オルガチックスTC-200：商品名）、チタンジポロポキシジエチルアセテート（松本製薬（株）、オルガチックスTC-750：商品名）、チタンジポロポキシ

ジトリエタノールアミネート（松本製薬（株）、オルガチックスTC-400：商品名）、また、下記式で表される各種チタンカップリング剤が例示される。

【0021】

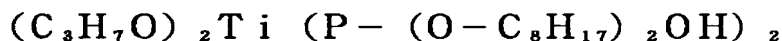
【化1】



（味の素ファインテクノ社製、KR-TTS：商品名）

【0022】

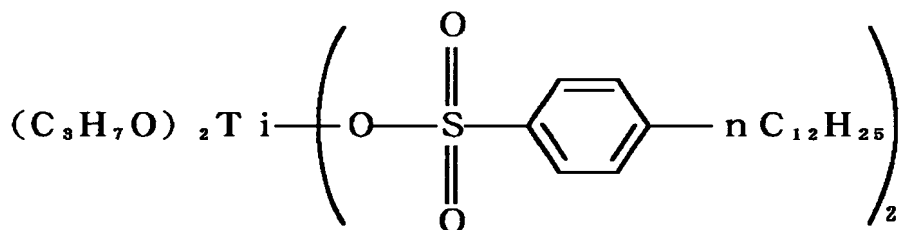
【化2】



（味の素ファインテクノ社製、KR-41B：商品名）

【0023】

【化3】



（味の素ファインテクノ社製、KR-9SA：商品名）

【0024】

ジルコニアカップリング剤の具体例としては、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（松本製薬（株）、オルガチックスZC-150：商品名）、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート（松本製薬（株）、オルガチックスZC-540：商品名）、ジルコニウムジブトキシビス（アセチルアセトネート）（松本製薬（株）、オルガチックスZC-550：商品名）、ジルコニウムトリブトキシエチルアセトアセテート（松本製薬（株）、オルガチックスZC-560：商品名）が例示される。

【0025】

これらの金属カップリング剤は予めバインダー樹脂に導入されていても良いし、また、体積型ホログラム記録用感光性組成物中に配合され、塗膜形成、ホログラム記録後の後処理等のプロセスでバインダー樹脂に導入されても良い。

【0026】

光重合性化合物

光重合性化合物としては、光ラジカル重合性化合物や、光カチオン重合性化合物が挙げられる。

【0027】

i) 光ラジカル重合性化合物

光ラジカル重合性化合物としては、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を持つ化合物が挙げられ、例えば不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物が挙げられる。

【0028】

具体例として脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーを次に例示する。アクリル酸エステルには、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルア

クリレートオリゴマー、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-(p-クロロフェノキシ)エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、ビスフェノールAの(2-アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、o-ビフェニルメタクリレート、o-ビフェニルアクリレートなどが挙げられる。

【0029】

メタクリル酸エステルには、例えば、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビスー[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビスー[p-(アクリルオキシエトキシフェニル)ジメチルメタン、2,2-ビスー(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、メタクリル酸-2-ナフチル等が挙げられる。

【0030】

ii) 光カチオン重合性化合物

光カチオン重合性化合物には、例えば、エポキシ環やオキセタン環に代表される環状エーテル類、チオエーテル類、ビニルエーテル類が挙げられる。さらに、具体的な化合物としては、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フ

エニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド等のエポキシ環含有化合物、3-エチル-3-[(2-エチルヘキシロキシ)メチル]オキセタン、ビス{[1-エチル(3-オキセタニル)]メチル}エーテル等のオキセタン環含有化合物が挙げられる。

【0031】

また、本発明において、バインダー樹脂との屈折率差を大きくするために、屈折率が低い光重合性化合物を使用することが好ましく、特に屈折率が1.49以下のモノマーとして、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の脂肪族系モノマー、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（例えば、ビスコート17FM；商品名、大阪有機化学社製）、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート（ビスコート8FM；商品名、大阪有機化学社製）、2-（パーフルオロ-3-メチルブチル）エチルメタクリレート（M-3420；商品名、ダイキン社製）、2-（パーフルオロデシル）エチルメタクリレート（M-2020；商品名、ダイキン社製）、3-（1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニロキシ）-1, 2-エポキシプロパン（E-5844；商品名、ダイキン社製）、1, 4-bis（2', 3'-エポキシプロピル）-パーフルオロ-n-ブタン（E-7432；商品名、ダイキン社製）等の含フッ素系モノマー等が例示される。

【0032】

上記に例示された化合物のオリゴマータイプやポリマータイプのものも使用することが可能である。

【0033】

光重合開始剤

次に光重合開始剤について説明する。光重合開始剤には、光ラジカル重合開始剤、或いは光カチオン重合開始剤が使用できる。

【0034】

光ラジカル重合開始剤としては1, 3-ジ (t-ブチルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3'、4, 4'-テトラキス (t-ブチルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、2, 4, 6-トリス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、また、イミダゾール二量体類等が例示される。

【0035】

光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアソニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、混合配位子金属塩、例えば、(η^6 -ベンゼン) (η^5 -シクロペンタジエニル) 鉄 (II)、シラノール-アルミニウム錯体等が例示される。

【0036】

光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。

【0037】

ホログラムの記録に用いる光

ホログラムの記録には可視レーザー光、例えば、アルゴンイオンレーザー (458 nm、488 nm、514.5 nm)、クリプトンイオンレーザー (647.1 nm)、YAGレーザー (532 nm) 等からのレーザー光を使用することができる。

【0038】

増感色素

前記各レーザー光波長における感度を向上させる目的として、増感色素を添加しても良い。増感色素としては、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキシノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が例示される。可視光増感色素は、光学素子のような高透明性が要求される場合には、ホログラム記録後の加熱や紫外線照射により、分解等により無色になるものが好ましい。

【 0 0 3 9 】

エポキシ硬化触媒

バインダー樹脂に多官能のエポキシ化合物を使用した場合の、エポキシ硬化触媒としては、熱もしくは光により酸を発生するものが使用され、三フッ化ボロン、塩化第二銅、塩化アルミ、芳香族ジアソニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、ビニルエーテルでブロック化された多価カルボン酸化合物等が例示される。

【 0 0 4 0 】

配合割合

バインダー樹脂と結合する金属化合物は、バインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して 2 ~ 5 0 重量部、好ましくは 1 0 ~ 3 0 重量部の割合で配合されることが望ましい。

【 0 0 4 1 】

光重合可能な化合物は、バインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 0 ~ 1 0 0 0 重量部、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 重量部の割合で配合されることが望ましい。

【 0 0 4 2 】

光重合開始剤は、バインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 5 ~ 1 0 重量部の割合で配合されることが望ましい。

【 0 0 4 3 】

増感色素は、バインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 重量部、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 重量部の割合で配合されることが望ましい。

【 0 0 4 4 】

溶剤

前記した体積型ホログラム記録感光性組成物は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1, 4 - ジオキサン、1, 2 - ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤に溶

解することができ、塗布液とされる。

【0045】

基材フィルム

体積型ホログラム記録用感光性媒体の基材フィルムとしては、透明性を有するものであり、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化エチレン系フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレンービニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の樹脂が例示され、膜厚としては2～200 μ m、好ましくは10～50 μ mが望ましい。

【0046】

塗膜形成

上記塗布液をスピンコーター、グラビアコーター、コンマコーター、バーコーター等の方法により、上記基材上に塗布し、乾燥することで本発明の体積型ホログラム記録用感光性媒体を得る。体積型ホログラム記録用感光性組成物の厚みは1～100 μ m、好ましくは10～40 μ mとするのが良い。また、乾燥後の体積型ホログラム記録用感光性組成物に粘着性がある場合、保護フィルムとして、上記基材フィルムで例示されているフィルムをラミネートすることができる。この場合、ラミネートフィルムの体積型ホログラム材料層との接触面は、後から剥がしやすいように離型処理されていても良い。

【0047】

体積型ホログラムの形成

本発明における体積型ホログラム記録用感光性組成物の体積型ホログラム記録メカニズムは、従来技術に述べているメカニズムと同様であると考えられる。フィルム状に形成された該感光性組成物を干渉露光すると、光が強い部分にて光重合が開始され、それに伴い光重合性化合物の濃度勾配ができ、光が弱い部分から

強い部分に光重合性化合物の拡散移動が起こる。結果として干渉光の光の強弱に応じて、光重合性化合物リッチ部分とバインダー樹脂リッチ部分ができ、屈折率の差として現れる。本発明ではバインダー樹脂に高屈折率の金属原子を導入しており、従来の有機材料系に比べて、その屈折率差を大きくすることが可能である。

【 0 0 4 8 】

また、屈折率変調の促進、重合反応完結のために、干渉露光後、紫外線による全面露光や加熱等の後処理を適宜行うことができる。バインダー樹脂がヒドロキシル基もしくはカルボキシル基を有する多官能エポキシ化合物である場合には、これらの後処理は、耐熱性を高めるために特に有効である。

【 0 0 4 9 】

【実施例】

〔実施例 1〕

下記組成の成分を配合して、30℃で24時間攪拌することで、金属と結合したバインダー樹脂溶液を作製した。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD-7017; 商品名、東都化成社製)

100重量部

チタンキレート (オルガチックスTC-100; 商品名、松本製薬 (株))

30重量部

MEK

60重量部

上記で得たバインダー樹脂溶液に更に下記組成を配合して体積型ホログラム記録用感光性組成物を作製した。

ポリエチレングリコールジメタクリレート (9G; 商品名、新中村化学工業 (株) 製)

60重量部

イルガキュア 784 (商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)

2重量部

トルエン

20重量部

【 0 0 5 0 】

上記溶液を38μmのポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (東レ

製ルミラー T-60) 上にバーコーターを使用して、乾燥膜厚 $20\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製した。

感光層側をミラーにラミネートし、PET 側から $514.5\ \text{nm}$ アルゴンイオンレーザ光を入射して、体積型ホログラムを記録した。

次いで、加熱、紫外線重合により固定化された体積型ホログラムを得た。

分光評価結果から計算した結果、 $\Delta n 0.056$ を得た。

【0051】

〔実施例 2〕

下記組成の成分を配合して、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を作製した。

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YD-7017; 商品名、東都化成社製)
100 重量部

チタンキレート (オルガチックス TC-100; 商品名、松本製薬 (株))
30 重量部

ポリエチレングリコールジメタクリレート (9G; 商品名、新中村化学工業 (株) 製)
60 重量部

イルガキュア 784 (商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)
2 重量部

トルエン
30 重量部

メチルエチルケトン
30 重量部

【0052】

上記溶液を $38\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (東レ製ルミラー T-60) 上にバーコーターを使用して、乾燥膜厚 $20\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製した。

感光層側をミラーにラミネートし、PET 側から $514.5\ \text{nm}$ アルゴンイオンレーザ光を入射して、体積型ホログラムを記録した。

次いで、加熱、紫外線重合により固定化された体積型ホログラムを得た。

分光評価結果から計算した結果、 $\Delta n 0.056$ を得た。

【0053】

〔比較例〕

上記実施例 2 のうち、チタンキレートを組成物から除き、同様にして体積型ホログラムを作製した。

その結果、 Δn は 0.021 となり、前記実施例 2 に比べホログラム性能は低下した。

【0054】

【発明の効果】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物及びそれを用いた体積型ホログラム記録用感光性媒体によれば、バインダー樹脂に金属を導入させることにより、バインダー樹脂と光重合性化合物の屈折率差を増大させた体積型ホログラムを提供できる。

【0055】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物において、バインダー樹脂が平均分子量 1000～10000 であるオリゴマーとする場合には、露光時に屈折率変調成分である光重合性化合物の移動が活発になり、光重合性化合物（モノマー）との分離を明瞭に行い、最終的に得られる体積型ホログラムにおいて高い屈折率差を実現できる。

【0056】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物に含まれるバインダーが、多官能エポキシ化合物である場合には、耐熱性及び機械強度に優れた体積型ホログラムを得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Δn の向上した体積型ホログラム記録用感光性組成物、及び該感光性組成物により形成した体積型ホログラムを提供する。

【解決手段】 体積型ホログラム記録用感光性組成物は、金属と結合したバインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤を含む。或いは、別の形態の体積型ホログラム記録用感光性組成物は、ヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を含有するバインダー樹脂、金属キレート化合物、光重合性化合物、並びに光重合開始剤を含む。バインダー樹脂に金属を導入させることにより、バインダー樹脂と光重合性化合物の屈折率差を増大させた体積型ホログラムを提供できる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名 大日本印刷株式会社